

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 40 13 005 A 1**

(51) Int. Cl.⁵:

C 08 L 21/00
C 08 J 3/16
C 08 K 3/06
C 08 C 1/14
// C08J 3/20,3/16,
C08L 21:02

(21) Aktenzeichen: P 40 13 005.3
(22) Anmeldetag: 24. 4. 90
(43) Offenlegungstag: 31. 10. 91

DE 40 13 005 A 1

(71) Anmelder:

Hüls AG, 4370 Marl, DE

(72) Erfinder:

Fuchs, Hans-Bernd, Dr.; Smigerski, Hans-Jürgen,
Dr., 4370 Marl, DE; Ernst, Uwe, 4280 Borken, DE

(54) Verfahren zur Herstellung rieselfähiger, Schwefel enthaltender Kautschukpulver

(57) Verfahren zur Herstellung rieselfähiger, Schwefel enthaltender Kautschukpulver, die nach Zugabe einer wäßrigen Schwefel-Suspension zu einem Kautschuk-Latex oder zu einer wäßrigen Emulsion einer Kautschuk-Lösung durch Fällung und nochmaliger Zugabe von Schwefel oder eines anderen Füllstoffs erhalten werden.

Der so hergestellte Schwefel-Pulverbach zeigt hervorragende Eigenschaften als Vernetzungskomponente bei der Verarbeitung mit Kautschuk zu Gummi.

DE 40 13 005 A 1

Beschreibung

In den letzten Jahren sind in zunehmendem Maße Publikationen über Ziel und Zweck des Einsatzes von rieselfähigen, füllstoffhaltigen Kautschukpulvern, sogenannten Pulverkautschuken, erschienen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung beschrieben worden.

Die Erklärung für das in immer stärkerem Maße aufkommende Interesse an pulverförmigen Kautschuken ergibt sich zwangslässig aus der derzeitigen Situation des Standes der Verarbeitungstechnik der Gummiindustrie. Dort werden nämlich bis heute die Kautschuk-Mischungen mit einem hohen Aufwand an Zeit, Energie und Personal hergestellt. Hauptgrund dafür ist die Zustandsform des Rohstoffs Kautschuk, der ballenförmig vorliegt.

Die Zerkleinerung des Ballens, die innige Vermischung mit Füllstoffen, Mineralölweichmachern und Kautschukhilfsmitteln erfolgt auf Walzen oder in Innenmisichern. Zur Vermeidung von Qualitätseinbußen wird die Mischungsherstellung in mehreren Verfahrensstufen durchgeführt. Zwischen den Stufen wird die Mischung im allgemeinen gelagert. An die Innenmischer bzw. Walzen werden Extruder-Pelletizer oder Extruder-Rollerriesen nachgeschaltet.

Aus dieser höchst unbefriedigenden und aufwendigen Technik der Kautschuk-Verarbeitung kann nur eine völlig neue Verarbeitungstechnologie herausführen. Im Laufe der letzten Jahre wurde daher in zunehmendem Maße der Einsatz rieselfähiger Kautschuk-Pulver diskutiert und erprobt, weil sich damit die Möglichkeit ergibt, Kautschuk-Mischungen wie thermoplastische Kunststoff-Pulver einfach und schnell verarbeiten zu können.

Es wurden bereits mehrere Wege zur Herstellung pulverförmiger, rieselfähiger Kautschuk-Füllstoff-Mischungen, vorzugsweise Kautschuk-Ruß-Mischungen auf Basis von Allzweckkautschuken, gefunden und beschrieben (vgl. DE-PSS 21 35 266, 24 39 237 und 28 22 148; DE-AS 22 14 121; DE-OSS 22 60 340, 23 24 009, 23 25 550, 23 32 796, 26 54 358, 36 06 742, 36 06 743 und 36 28 120).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es nun, Schwefel, der bekanntermaßen zum Vulkanisieren von Kautschuk benutzt wird, in der gleichen leicht zu verarbeitenden Form wie die pulverförmigen Kautschuk-Füllstoff-Mischungen herzustellen und bereitzustellen.

Es ist zwar schon bekannt, polymergebundenen Schwefel herzustellen, jedoch fällt dieses Produkt nicht in der vorteilhaften Pulverform an. Angeboten werden in der Regel sogenannte Pellets, die den Hauptnachteil aufweisen, daß sie nicht ohne hohe Scher- und Wärmebelastung hergestellt werden können. Dadurch kann es einmal zu einer vorzeitigen Vernetzung des Polymeren, zum anderen zu einer Ausscheidung von Schwefel kommen.

Die gestellte Aufgabe konnte durch die in den Patentansprüchen beschriebenen Maßnahmen gelöst werden.

Nachfolgend werden zunächst die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Stoffe näher erläutert.

Geeignete Kautschuk-Latices sind einmal solche auf Basis von Maturkautschuk und abgebautem Naturkautschuk (GB-PS 7 49 955 und DE-OS 36 06 745), und zum anderen solche aus Homo- und Mischpolymerisaten von konjugierten Dienen, wie sie durch radikalische Polymerisation unter Verwendung eines Emulgators nach bekannten Verfahren des Standes der Technik hergestellt werden können (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1 (1961), "Herstellung von Kautschuken", Seite 712 ff.; Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 9. Band (1957), Seiten 325 bis 339, sowie DE-PSS 6 79 587, 8 73 747 und 11 30 597). Als konjugierte Diene kommen dabei Butadien-(1,3) und 2,3-Dimethylbutadien-(1,3) infrage. Die Mischpolymerisate können sowohl aus Mischungen dieser konjugierten Diene als auch aus Mischungen dieser konjugierten Diene mit Vinylverbindungen, wie z. B. Styrol, α -Methylstyrol, Acrylnitril, Acrylsäure, Methacrylsäure und Vinylpyridin hergestellt werden.

Bevorzugt wird beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Styrol-Butadien-Latex mit einem Styrolanteil von 15 bis 30 Gewichtsprozent eingesetzt.

Der Feststoffgehalt der Latices beträgt im allgemeinen 20 bis 25 Gewichtsprozent.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Kautschuk-Emulsionen können nach bekannten Verfahren des Standes der Technik (siehe z. B. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band I/2 (1961), "Emulgieren, Emulgatoren", Seite 129 ff.) aus Kautschuk-Lösungen hergestellt werden.

Geeignete Kautschuk-Lösungen sind vorzugsweise solche, die bei der Lösemittel-Polymerisation synthetischer Kautschuke nach bekannten Verfahren des Standes der Technik anfallen, beispielsweise Polybutadiene, Polyisoprene, Copolymerisate aus Butadien und Styrol, Ethylen-Propylen-Copolymerisate, Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymerisate und Polyalkenamere, die durch ringöffnende Polymerisation von Cycloolefinen entstehen.

Bei der Herstellung dieser Kautschuke werden bekanntermaßen in Abhängigkeit von den Monomeren und den angestrebten Eigenschaften der Polymere metallorganische Verbindungen, wie z. B. Ziegler-Natta-, Lithium- oder Alfin-Katalysatoren, verwendet.

Als Lösemittel dienen dabei sowohl aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Pentan, Hexan, Heptan, als auch aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Benzol oder Toluol.

Ansonsten kann der Kautschuk aber auch durch Auflösen in einem der genannten Lösemittel in Lösung gebracht werden.

Der Feststoffgehalt der Kautschuk-Lösungen beträgt im allgemeinen 3 bis 35 Gewichtsprozent.

Der Feststoffgehalt der aus den Kautschuk-Lösungen hergestellten Kautschuk-Emulsionen beträgt im allgemeinen 5 bis 30 Gewichtsprozent.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich selbstverständlich auch pulverförmige, Schwefel enthaltende Kautschuke herstellen, die nicht nur einen einzigen Kautschuk, sondern Mischungen zweier oder mehrerer verschiedener Kautschuke enthalten.

Zu diesem Zwecke werden Kautschuk-Latices, Kautschuk-Lösungen oder wäßrige Emulsionen der Kautschuk-Lösungen vermischt und erfindungsgemäß zu rieselfähigen, Schwefel enthaltenden Kautschukpulvern verarbeitet.

Bevorzugt werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Kautschuk-Latices eingesetzt.

Im Prinzip können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren alle Arten von Schwefel eingesetzt werden, bevorzugt ist jedoch die μ -Modifikation (unlöslich in Schwefelkohlenstoff). Ein gängiges Handelsprodukt ist CRYSTEX® N der Stauffer Chemical Company. Dieser 99,5% reine Schwefel ist zu 90% in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Dieser prozentuale Anteil an Unlöslichkeit hängt aus, damit ein späteres Ausblühen des Schwefels im pulverförmigen Schwefelbatch, in der vulkanisierfähigen Mischung und im vulkanisierten Fertigteil unterbleibt. Schwefelmodifikationen mit einer Unlöslichkeit von >90% sind selbstverständlich für das erfindungsgemäße Verfahren ebenfalls besonders geeignet.

Der Schwefel wird im allgemeinen in einer Menge von 50 bis 1000 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Kautschuk (phr), vorzugsweise von 100 bis 500 phr, besonders bevorzugt von 150 bis 250 phr eingesetzt.

Selbstverständlich kann man den Schwefel auch zusammen mit gängigen Füllstoffen einarbeiten. Das heißt, daß in diesen Fällen ein Teil (<50 Gew.-%) der oben angegebenen Mengen durch einen oder mehrere Füllstoffe ersetzt wird.

Als Füllstoffe kommen vorzugsweise die in der Kautschuk-Industrie gebräuchlichen RuBe sämtlicher Aktivitätsstufen infrage, wie z. B. SAF-, ISAF-, HAF-RuBe einschließlich deren Abwandlungen FEF-, GPF-, APF-, SRF- und MT-RuBe. Es können aber auch mineralische Substanzen, wie beispielsweise hochaktive Kiesel säure, Kaolin, Schiefermehl und das als Flammeschutzmittel gebräuchliche Magnesiumoxid eingearbeitet werden.

Fällmittel, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, sind solche, die von Elementen der Gruppen IIa, IIb, IIIb und VIIIa des periodischen Systems der Elemente (PSE) stammen. Diese Gruppeneinteilung entspricht der alten IUPAC-Empfehlung (siehe Periodisches System der Elemente, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985). Typische Vertreter sind Magnesiumchlorid, Zinksulfat, Aluminiumchlorid, Aluminiumsulfat, Eisenchlorid, Eisensulfat, Kobaltnitrat und Nickelsulfat, wobei die Salze des Aluminiums bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Aluminiumsulfat. Diese werden im allgemeinen in einer Menge von 0,1 bis 6,5 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Kautschuk (phr), vorzugsweise von 0,5 bis 4 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Kautschuk, eingesetzt.

Zur Einstellung des definierten pH-Wertes geeignete Säuren sind in erster Linie Mineralsäuren, wie z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure, wobei die Schwefelsäure besonders bevorzugt ist. Eingesetzt werden können aber auch Carbonsäuren, wie z. B. Ammonium- und Essigsäure.

Die Menge an Säure richtet sich nach der Art und Menge des wasserlöslichen Fällmittels, des Schwefels und gegebenenfalls des Füllstoffs, des Kautschuks und gegebenenfalls des nachfolgend näher erläuterten Alkalifilitats. Sie läßt sich durch einige orientierende Versuche leicht ermitteln.

Mach einer bevorzugten Ausführungsförm des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zusätzlich noch bis zu 5 Gewichtsteile Kiesel säure (SiO_2) pro 100 Gewichtsteile Kautschuk in Form einer Alkalisilikatlösung, vorzugsweise als Wasserglas mit einem $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ -Molverhältnis von 2 : 1 bis 1 : 4, eingesetzt. Die Alkalisilikatlösung kann dabei sowohl der Kautschukkomponente als auch der Schwefel/Füllstoff-Suspension zugesetzt werden. Bevorzugt ist die Zugabe zur Kautschukkomponente, besonders bei der kontinuierlichen Fahrweise.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen wie folgt durchgeführt. Der Schwefel wird, gegebenenfalls zusammen mit dem Füllstoff, in Gegenwart eines Emulgators, wie z. B. Natrium- und/oder Kaliumsalze von Harz- und Fettsäuren, unter Anwendung von Scher- und Stoßkräften in eine wäßrige Suspension überführt. Geeignete Vorrichtungen sind mechanische Hochfrequenzgeneratoren nach dem Rotor-Stator-Prinzip (z. B. UETRA-TURRAX). Der Feststoffgehalt der Suspension liegt im allgemeinen zwischen 1 und 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 5 bis 7 Gewichtsprozent.

Die wäßrige Schwefel- oder Schwefel/Füllstoff-Suspension wird sodann im allgemeinen aufgeteilt. Ein Teil, und zwar vorzugsweise der, der mehr als 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise mehr als 50 bis 99 Gewichtsprozent, des im Endprodukt enthaltenden Schwefels bzw. Schwefel/Füllstoff-Gemisches enthält, wird anschließend mit dem gegebenenfalls Alkalisilikatlösung enthaltenden Kautschuk-Latex bzw. der gegebenenfalls Alkalisilikatlösung enthaltenden wäßrigen Emulsion einer Kautschuk-Lösung thinn vermischt, z. B. in Rührkesseln oder Strömungsrohren.

Mach Beehdigung des Mischvorgangs wird eine entsprechende Menge des Fällmittels vorzugsweise als ca. 20 gewichtsprozentige wäßrige Lösung zugegeben und ebenso intensiv gemischt. Es kommt zur Fällung mit deutlichem Viskositätsanstieg. Sofern der pH-Wert nach der Fällung nicht auf dem gewünschten Niveau liegt, im allgemeinen im Bereich von 3,5 bis 4,5, vorzugsweise von 3,8 bis 4,1, wird dieser durch Zugabe einer der genannten Säuren eingestellt.

Danach wird die Rührintensität deutlich verringert und weiterer Schwefel bzw. Füllstoff zugesetzt, und zwar entweder als Suspension oder als Pulver. Es wird noch eine Zeit lang nachgerührt und dabei das gegebenenfalls vorhandene Lösemittel abdestilliert. Anschließend wird das Fällgut neutral gewaschen, von der wäßrigen Phase abgetrennt und unter ständiger Bewegung bei einer Temperatur von <70°C getrocknet (Restwassergehalt: <1 Gewichtsprozent).

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte finden bei der Vulkanisation von Kautschuk Verwendung.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1: In einem 5-l-Becherglas wird zunächst die Hälfte (ca. 100 g) der benötigten Gesamtmenge an Schwefel (198 g, CRYSTEX® N) in 3100 g vollentsalztem Wasser vorgelegt. Mach Zugabe des Emulgators wird ein "Ultra Turrax"-Dispergator senkrecht bis knapp über den Boden eingebracht. Es wird solange bei 10 000 Upm-dispergiert, bis kein pulverförmiger Schwefel mehr an der Oberfläche zu sehen ist. Mach Erreichen dieses Zustands wird portionsweise (etwa 20 g) der restliche Schwefel zugegeben und wie zuvor verfahren. Anschließend wird 5

5 Minuten nachdispergiert. Die auf diese Weise erhaltene Schwefeldispersion wird mit 100 g Kautschuk (Styrol-Butadien-Copolymerisat der Fa. Bunawerke Hüls GmbH mit einem ML(1+4)=50) in Form einer 23,5%igen Feststoffdispersion versetzt, in einen 5-l-Planschankolben gegeben und 1 bis 2 Minuten bei schnell laufendem Rührer (RW 20 der Fa. Jahnke & Kunkel, Stufe 8) intensiv vermischt. Zu der so erhaltenen homogenen Mischung werden 3 g Aluminiumsulfat in Form einer 20%igen wässrigen Lösung bei gleichbleibender Rührgeschwindigkeit zugegeben. Es kommt zu einer Fällung mit deutlichem Viskositätsanstieg. Sodann wird mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure (10%ig) auf einen pH-Wert von 3,8 eingestellt. Nach Zurücknahme der Rührerdrehzahl (Stufe 2) werden, um ein späteres Verkleben bei der Trocknung zu vermeiden, 2 g (2 phr) pulverförmiger CRYSTEX® M zugesetzt und 1 Minute gerührt, um das Schwefelpulver homogen zu verteilen. Nach Abstellen des Rührers werden die gefällten Produkte über einen Filter vom Serum getrennt, mit vollentsalztem Wasser neutral gewaschen und in einem Laborwirbelbetttrockner bis auf einen Restwassergehalt von <1% getrocknet.

Es ist darauf zu achten, daß die Oberflächentemperatur während der Trocknung 70°C nicht überschreitet, da es sonst zu einem späteren Ausblühen des Schwefels im Fertigteil kommt.

Für den eingesetzten Schwefelgehalt von 200 phr sind die durch Prüfsiebung fraktionierten Kornklassen mit ihren Schwefelgehalten in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

	Siebmaschinenweite mm	Siebrückstand %	Schwefelgehalt phr
20	2,5	0	—
25	1,0	41,4	185
	0,8	16,4	191
	0,5	18,3	211
	0,2	13,7	220
	0,1	7,4	218
30	0,05	2,8	231

Die Druckfestigkeit der erhaltenen Kautschukpulver beträgt 1880 N/m². Das Pulver ist noch ausreichend rieselfähig.

Beispiele 2 bis 5

Mach identischer Arbeitsweise und in den gleichen Apparaturen wie im Beispiel 1 angegeben werden mit veränderten Versuchparametern (Mengen an Schwefel, Wasser, Kautschuk, Fällungsmittel; pH-Wert) weitere Schwefel enthaltende Kautschukpulver hergestellt. Die entsprechenden Werte der Versuchparameter sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Bsp.	Schwefel phr	Schwefel g	H ₂ O g	Kautschuk g	Aluminium-sulfat g	Schwefel-säure phr	pH-Wert
45	200	198	3100	100	3	3	3,8
50	500	198	3100	40	2	4	4,0
2	1000	198	3100	20	0	5	4,1
3	50	48	800	100	4	4	3,6
4	100	98	1633	100	3	2	3,8

55 Um wesentliche Vorteile der erfundungsgemäßen rieselfähigen Schwefel enthaltenden Kautschukpulver bei der Herstellung von Kautschukmischungen und deren Weiterverarbeitung zu Gummi durch Vulkanisation darzustellen, werden eine Mischung 1 unter Verwendung des erfundungsgemäßen Schwefel-Pulverbatch (enthaltend 200 phr Schwefel CRYSTEX® N) und eine Vergleichsmischung A mit överstrecktem unlöslichen Schwefel (SOT 20, 20% Ölanteil) mittels bekannter Methoden nach dem Stand der Technik hergestellt.

60 Alle Angaben über Art und Menge der verwendeten Komponenten bei der Herstellung der Mischung 1 sowie der Vergleichsmischung A sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.
65 Die beiden Mischungen werden unter gleichen Bedingungen bei 150°C vulkanisiert. Im Anschluß daran werden die Vulkanisate der Mischung 1 und der Vergleichsmischung A in puncto Zugfestigkeit, Bruchdehnung,

Elastizität und Weiterreißfestigkeit bei verschiedener Temperatur untersucht. Die Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle 3 zusammengestellt. Für das Vulkanisat der Mischung 1 werden signifikant verbesserte Werte bei allen Charakterisierungsgrößen bei verschiedenen Temperaturen ermittelt.

Tabelle 3

	Mischung 1 (erfindungsgemäß)	Vergleichsmischung A (Standardmischung)	
SMR 10	100	100	10
Renacit IV	0,1	0,1	
RuB N-339	25	25	
Aromatisches Öl	2	2	
ZnO	5	5	
Stearinsäure	2	2	
Kieselsäure VN 3	15	15	
PVI	0,2	0,2	
CBS	1,3	1,3	
Schwefel-Pulverbatch mit 200' phr	6	—	
CRYSTEX® N			20
SOT 20		5	
Mooney-Viskosität ML (1+4) 100°C	51	52	
Vulkanisationsbedingungen 150°C			
t ₁₀ , min	7,9	7,9	25
t ₄₀ , min	10,9	9,5	
t ₉₀ , min	14,7	14,7	
Vulkanisatdaten			
Zugfestigkeit ¹⁾			
22°C, MPa	24,7	17,0	30
50°C, MPa	17,8	13,5	
100°C, MPa	9,8	6,2	
150°C, MPa	4,5	3,0	
Bruchdehnung			
22°C, %	572	470	35
50°C, %	548	435	
100°C, %	337	292	
150°C, %	167	140	
Modul ¹⁾			
100%, MPa	1,8	1,9	
300%, MPa	8,0	9,2	
Härte ²⁾ , Shore A	60	62	
Elastizität			
22°C, %	59	56	
75°C, %	72	64	45
Weiterreißwiderstand ³⁾			
22°C, N/mm	27,9	17,5	
140°C, N/mm	10,4	4,7	
1) DIN 53 504	0	0	
2) DIN 53 505	0	0	50
3) DIN 53 507	0	0	

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung rieselfähiger, Schwefel enthaltender Kautschukpulver, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Kautschuk-Latex oder eine wäßrige Emulsion einer Kautschuk-Lösung mit einer wäßrigen Schwefel-Suspension homogen vermischt, ein Füllmittel zugibt, gegebenenfalls den pH-Wert der Mischung einstellt, weiteren Schwefel oder Füllstoff beimischt, das gegebenenfalls aus der Kautschuk-Lösung stammende Lösemittel gleichzeitig abdestilliert, das Fällgut neutral wäscht, es von der wäßrigen Phase trennt und unter ständiger Bewegung bei einer Temperatur < 70°C trocknet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Schwefel zumindest zu 90% in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist.

55

60

65

